# EMULSIFIED COMPOSITION AND DRINK RICH IN DOCOSAHEXAENOIC **ACID**

Publication number: JP7115901 (A) **Publication date:** 1995-05-09

Inventor(s): YAZAWA KAZUYOSHI: NAKAMURA TETSUYA +

Applicant(s): FUJI BIBARETSUJI KK; KANAGAWA KAGAKU KENKYUSHO KK; HASEGAWA T

CO LTD +

Classification:

- international: A23D9/007; A23L1/30; A23L2/52; A23D9/007; A23L1/30; A23L2/52; (IPC1-

7): A23D9/007; A23L1/30; A23L2/52

- European:

Application number: JP19930291458 19931028 Priority number(s): JP19930291458 19931028

### Abstract of **JP 7115901 (A)**

PURPOSE:To obtain a stable emulsified composition containing an oil and fat having high docosahexaenoic acid content, sucrose diacetate hexaisobutyrate, a polyglycerol fatty acid ester and a polyhydric alcohol under specific condition and free from fishy smell, etc. CONSTITUTION: This emulsified composition can be produced by mixing (A) an oil and fat rich in docosahexaenoic acid with (B) sucrose diacetate hexaisobutyrate at a ratio to attain a prescribed specific gravity, dissolving 1 pt.wt. of the obtained mixture in about 2-50 pts.wt. of a solution (containing about 0.8-10wt.% of water) produced by mixing and dissolving (C) a polyglycerol fatty acid ester having an HLB of >=10 in (D) a polyhydric alcohol having a water-content of <=50% and emulsifying the obtained mixture. A health drink stably preservable over a long period and free from disagreeable taste and smell can be prepared by adding e.g. about 0.02-2wt.% of the obtained emulsified composition to a fruit juice drink, etc.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

#### 【発行国】

日本国特許庁(JP)

【公報種別】

(19) 日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-115901

(43)公開日 平成7年(1995)5月9日

公開特許公報 (A)

【公開番号】

【公開日】

(51) Int.Cl.6 識別記号 庁内整理番号  $\mathbf{F}$  I

Α

技術表示簡所

A 2 3 D 9/007

A 2 3 L 1/30

2/52

A 2 3 D 9/00 5 1 4

516

特開平7-115901

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-291458

(22)出願日

平成7年(1995)5月9日

平成5年(1993)10月28日

(71)出願人 593212231

株式会社富士ピバレッジ

神奈川県海老名市上河内33番地

(71)出願人 392030380

株式会社神奈川化学研究所

東京都千代田区丸の内一丁目11番1号

(71)出願人 000214537

長谷川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

(72)発明者 矢澤 一良

神奈川県相模原市鵜野森571

(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

最終頁に続く

【発明の名称】

ドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物及び飲料\_

ドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物及び飲料 (54) 【発明の名称】

【国際特許分類第6版】

(57)【要約】

【構成】 DHA高含有油脂を、シュークロース・ジア

A23D 9/00セテート・ヘキサイソブチレート、HLB10以上のポ

リグリセリン脂肪酸エステル類及び含水率50%以下の

A23L 1/30多価アルコール類とともに乳化することにより、DHA 高含有油脂乳化組成物及び飲料を製造する。

2/52【効果】 異味異臭および魚臭の無い安定で健康食品と

して有用なDHA高含有乳化組成物及び飲料が得られ

[FI] る。

> A23D 9/00 514

> > 516

A23L 2/00

【審查請求】未請求

【請求項の数】2

【出願形熊】FD

【全頁数】5

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、(2) シュークロース・ジアセテート・ヘキサイソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなることを特徴とするドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物。

【請求項2】(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、(2) シュークロース・ジアセテート・ヘキサイソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなるドコサヘキサエン酸高含有乳化組成物が配合されていることを特徴とする飲料。

### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ドコサヘキサエン酸(以下DHAと略す)を含有してなる長期間安定な異味、異臭の少ない乳化組成物及びこれを配合してなる飲料に関し、さらに詳しくは、(1) ドコサヘキサエン酸高含有油脂、(2) シュークロース・ジアセテート・ヘキサイソブチレート(SAIB)、(3) HLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、及び(4) 含水率50%以下の多価アルコール類、からなることを特徴とするDHA高含有乳化組成物及びこれを配合してなる飲料に関する。

### [0002]

【従来の技術】DHAは、エイコサペンタエン酸(以下 EPAと略す)と共に魚油中に多く含まれる高度不飽和 脂肪酸である。DHA、EPAは脂肪酸のメチル基(中 性末端)側から数えて、3番目の炭素原子から2重結合 が始まる $\omega$ -3脂肪酸と呼ばれ、天然にはこのほか $\omega$ - $6 \times \omega - 9$  脂肪酸も存在している。 $\omega - 3$  脂肪酸はその 生理機能が注目され多くの研究が進められている。ω-3脂肪酸はコレステロール低下、血栓予防、制ガン作用 などの生理機能が指摘されている。また最近の研究で は、DHAの記憶力・学習能力の向上、幼児の脳の発達 など他のω-3脂肪酸にはない生理機能が指摘されてい る。EPAに比べ有効な精製法の開発が遅れており、従 来ほとんどが廃棄されていたカツオ、マグロの頭部(カ マ)に存在する眼窩脂肪に30~40%のDHAが含ま れていることが発見され、これを原料とし、脱色・脱 臭、-20~-40℃での結晶物除去(ウィンタリン グ)等の精製工程を経て得られるDHA高含有油脂の生 産が開始されてから、その応用検討が活発に行われるよ うになった。

【0003】このような背景の下に、これらの効果を利用するいくつかの提案がなされている。例えば、水産動植物から抽出・分離したDHAまたはそのグリセライドおよびこれらの誘導体のうち少なくとも一種以上からな

る健康食品(特開昭57-169416号公報)、海産 クロレラ粉末を含有した魚臭の無いEPAの安定なEP A強化食品(特公昭63-5064号公報)、取り扱い 易さを増し酸化に対する安定性を強めるために、高度不 飽和脂肪酸にカゼインなど乳蛋白質の部分分解物を用い て乳化した高度不飽和脂肪酸含有油脂の粉末とその製造 法(特開平2-305898号公報)、植物油とEPA 及び/又はそのグリセライドを含有する魚油を併用した 抗血栓性を有し栄養バランスを改善した脂肪輸液(特公 平3-49890号公報)、不快な魚油臭を改善するた めに乳酸菌又は/および酵母を添加して発酵した機能性 食品の製造法(特公平3-72264号公報)、精製魚 油又はこれを主とするEPA10%以上含む油脂に水和 性蛋白質を添加し、水中油型乳化物を製造すること、お よびこれを食品に混合してなるEPA強化食品の製造法 (特公平5-989号公報)などが提案されている。

【0004】しかしながら、上記提案の多くはDHAをそのままあるいはカプセル、粉末の形態で食品に添加し摂取するものである。乳化物として食品に添加混合して摂取する提案も見られるが、乳化剤として乳蛋白、水和性蛋白質を用いたものは酸性飲料では沈殿を生じる問題があり、また、例えばレシチンを用いた乳化物を飲料に添加した場合はレシチン自身に異味異臭があるという欠点があり、長期間安定で異味異臭のないDHA乳化組成物の開発ならびに該化合物を酸性飲料を含めた飲料に応用するには解決すべき多くの課題がある。

【0005】さらに別の提案として、ポリグリセリン脂肪酸エステルを用いて油性物質を水や多価アルコール中に乳化する方法(特開昭56-37040号公報)、天然精油、着香料、動植物油脂などの可食性油性材料をシュークロース・ジアセテート・ヘキサイソブチレート、HLB8以上のポリグリセリン脂肪酸エステル類、含水率50%以下の多価アルコール類とともに乳化することにより得られる酸性飲料用乳化組成物(特公平5-27376号公報)の提案があるが、魚臭のないDHA乳化組成物については何ら開示も示唆もされていない。

【0006】更に、これらすべての提案において、カツオ、マグロの眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂及び/又はDHAを20%以上含有する精製油脂の乳化組成物ならびに該化合物を含有する飲料についてはなんら開示されていない。

### [0007]

【発明が解決しようとする課題】DHAの各種機能性に注目して、魚臭その他の異味異臭が無く、長期間安定なDHA高含有乳化組成物の開発および該組成物の酸性飲料をはじめ、各種の飲料への応用開発が強く要求されている。

### [0008]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは上記のごとき多くの欠点を解決するために鋭意研究を行っ

た。その結果、カツオ、マグロの眼窩脂肪を原料とし高度に精製されたDHA高含有油脂及び/又はDHAを20%以上含有する精製油脂を油脂材料として用い、HLB10以上のボリグリセリン脂肪酸エステル、含水率50%以下の多価アルコール類を添加して乳化を行い、さらにSAIBで比重を調整した乳化物は、魚臭等の異味異臭が無く長期間安定であり、さらには酸性飲料を含め飲料中で非常に安定であるという事実を見いだし、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、DHA高含有油脂をHLB10以上のポリグリセリン脂肪酸エステルと含水率50%以下の多価アルコール類を添加して乳化を行い、SAIBで比重を調整することにより得られるDHA高含有乳化組成物及びこれを配合してなる飲料が提供される。以下、本発明について更に詳細に述べる。

【0010】本発明において使用されるDHA高含有油脂としてはこれまで大部分廃棄されるか飼料などに利用されるのみであったカツオ、マグロの頭部(カマ)に存在する眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂を例示することができる。該眼窩脂肪の精製方法としては、例えば、摘出した眼窩脂肪を加熱し、油分を分離したものを、活性炭処理により脱色・脱臭し、-20~-40℃で結晶物を除去すること(ウィンタリング)等の工程を経て行うことができる。眼窩脂肪のDHA含量は、マグロでは約20~約30%、カツオでは約30~約45%であり、これを処理して得られるDHA高含有油脂はそれぞれ約30~約40%、約35~約50%までDHA含量が高められる。一般にカツオ、マグロの眼窩脂肪を精製して得られるDHA高含有油脂は約25~約40%(W/W)のDHAを含有する。

【0011】さらにカツオ、マグロの眼窩脂肪以外の原料、例えば、カツオ、マグロ、イワシ、サバなどの魚から魚かすと共に得られる魚油を原料として、蒸留、分別結晶、クロマトグラフィーなどの物理的な分離手段による精製法;該魚油を濃度60%以上の硝酸銀溶液と混合し、DHAの銀との結合性を利用して他の脂肪酸と区別するなどの化学的手段による精製法;リパーゼによるエステル交換反応によりトリグリセリド中のDHA含量をステル交換反応によりトリグリセリド中のDHA含量を高める方法等によりDHA含量を20%以上に高めた魚油およびこれらの任意の混合物等もまた、本発明におけるDHA高含有油脂として使用することができる。しかして、本発明において使用するDHA高含有油脂はDHA含量を約20%(W/W)以上、好ましくは約35%以上含有するものが好適である。

【0012】本発明で利用することのできるボリグリセリン脂肪酸エステル類としては、例えば、平均重合度3以上のポリグリセリンと炭素数8以上の脂肪酸とのエステル、例えば、デカグリセリンモノオレエート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンモノパルミテート、デカグリセリンモノミリステートなどで、か

つ、HLBが約10以上、好ましくは約12〜約14の 範囲内のものを挙げることができる。HLB10以下の ボリグリセリン脂肪酸エステルを用いた場合には、均一 で粒子径の小さな乳化粒子を調製することが困難であ り、また乳化物が不安定で飲料に添加する場合、沈殿、 油分離などの分離現象を起こす傾向が強い。ボリグリセ リン脂肪酸エステル類の使用量は、一般に、油脂材料1 重量部に対し約0.05重量部〜約0.5重量部、好ま しくは約0.15重量部〜約0.3重量部の範囲内を例 示することができる。

【0013】本発明で利用することのできる多価アルコール類としては、例えば、グリセリン、プロピレングリコール、ソルビトール、マルチトール、澱粉分解還元物、グルコース、ショ糖、マルトースなどの糖類及びこれらの二種以上の混合物を例示することができる。これらの多価アルコール類は含水率50%以下、特に約0~25%であることが好ましく、これ以上の場合は防腐性が失われる欠点がある。その使用量は、通常、油脂材料1重量部に対し約1重量部~約10重量部、特に約1.5重量部~約5重量部の範囲内が好適である。

【0014】本発明において比重調節のために利用することのできるSAIBとしては、例えば、その比重が約1.13~約1.19の範囲、好ましくは約1.14~約1.15の範囲のSAIBを例示することができる。その使用量は用いるSAIBの比重、乳化組成物に望まれる比重に応じて変えることができるが、一般には、油脂材料1重量部に対し約0.2重量部~約0.8重量部、好ましくは約0.4重量部~約0.6重量部の範囲内を例示することができる。

【0015】本発明の乳化組成物の調製法の好ましい一実施態様を例示すれば、まず前記した如きDHA高含有油脂とSAIBを混合し、例えば室温ないし約180℃の温度で溶解して均一な混合油とする。その際のDHA高含有油脂とSAIBの混合割合は、乳化後の組成物を添加しようとする飲料の比重に合致するように選択することができる。

【0016】かくして得られる混合油1重量部を、例えば、ボリグリセリン脂肪酸エステルを混合溶解した多価アルコール溶液約2~約50重量部(水分含有量約0.5~約10重量%)と混合し、ホモミキサー、コロイドミル、高圧ホモジナイザー等を用いて乳化処理することにより、粒子径約0.2~約1μの極めて微細で安定性の優れた乳化液を得ることができる。

【0017】所望により上記の多価アルコール溶液には、ポリグリセリン脂肪酸エステルに加えて、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの親水性界面活性剤;アラビアガム、トラガントガム、キサンタンガム、CMCなどの天然及び合成糊料;ゼラチン、カゼインなどの蛋白質;更には、保存性を向上させる目的で乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などの有機酸を添

加することもできる。また一方、前記DHA高含有油脂には所望により予め、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルの如き親油性の乳化剤を添加混合することもできる。

【0018】本発明によれば、上記の如くして得られる 組成物を、飲料、例えば果汁飲料、醗酵乳飲料、発泡性 清涼飲料などに、例えば約0.02~約2重量%配合す ることによって、長期間安定で異味異臭のないDHAに 由来するコレステロール低下、血栓予防、記憶力・学習 能力の向上などの生理機能が期待できる健康飲料が得ら れる。

【0019】次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的 に説明する。

[0020]

### 【実施例】

### 実施例1

35%DHA含有精製魚油100g、レモン油20g、SAIB134g及び天然ビタミンE1gを混合溶解して均一な油性材料混合物( $d^{20}_{20}1$ .03)を得た。この混合物をグリセリン615g、デカグリセリンモノオレート(HLB12)60g及び水135gを混合溶解した溶液に加えて予備撹拌して分散させた後、T.K.ホモミキサー(特殊機化工業製)を用い5000rpmにて10分間乳化し、粒子径約0.3~約 $0.5\mu$ の均一な乳化組成物を得た(本発明品No.1)

# 比較例1

実施例1においてデカグリセリンモノオレエート(HLB12)60gにかえて、ショ糖脂肪酸ステアリン酸エステル(HLB15)60gを使用するほかは実施例1と同じ条件によって乳化物を得た(比較品No.1)。

### 【0021】実施例2

グラニュー糖240g、クエン酸8g及びビタミンC 0.5gを適量の水に溶解し、クエン酸ナトリウムを用いてpH3.0に調整した後、全体を2リットルとして酸性飲料用シロップを調製した。このシロップ各200 m1 に実施例1 及び比較例1 で得られた乳化物をそれぞれ0.2m1 を添加し、ビンに充填後打栓し、85 ℃にて15 分間殺菌後冷却し、飲料を得た。

#### 【0022】実施例3

25%DHA含有精製魚油100g、リモネン20g、SAIB134g、天然ビタミンE1g及びローズマリー抽出物0.5gを混合溶解して、均一な油性材料混合物( $d^{20}_{20}1.03$ )を得た。この混合物をグリセリン630g、デカグリセリンモノステアレート(HLB12)60g及び水120gを混合溶解した溶液に加えて子備撹拌して分散させた後、T.K.ホモミキサーを用い5000rpmにて5分間子備乳化する。これを二段式の圧力式ホモジナイザーで一段目200kg/cm²、二段目50kg/cm²の条件で乳化し、更にもう一回くりかえし乳化して、粒子径約0.1~約 $0.3\mu$ の均一な乳化組成物を得た(本発明品No.2)

# 比較例2

実施例3において、デカグリセリンモノステアレート (HLB12)60gにかえて精製大豆レシチン20gを使用するほかは実施例3と同じ条件によって乳化物を 得た(比較品No.2)。

### 【0023】実施例4

グラニュー糖160g及びコーヒー抽出物(Bx.20°)150gを適量の水に溶解し、pH5.5に調整した後全体を2リットルとして中性飲料用シロップを調製した。このシロップ各200m1に実施例3及び比較例2で得られた乳化物をそれぞれ0.2m1を添加し、ビンに充填後打栓し、85℃にて15分間殺菌後冷却し、飲料を得た。

# 【0024】参考例1

実施例2で得られた飲料を室温で3ヶ月間静置保存し、 外観の経時変化を比較した。その結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

# 表1

保存日数

 7日
 14日
 30日
 90日

 比較品No.1
 ++
 ++
 ++
 ++

 本発明品No.1

但し、表中の各記号は下記の意味を有する。

【0026】 - ネックリングの発生は認められない。

【0027】 土 ネックリングを僅かに認める。

【0028】+ 明瞭なネックリングを認める。

【0029】++ 著しいネックリングを認める。

【0030】+++ ネックリングが層状となるほど激しくなる。

【0031】表1の結果から明らかなとおり、本発明品 No.1は3ケ月後においても全く安定で沈殿、凝集、ネッ クリング(油分が分離して液面にリング状に浮遊する現象)などの相分離がなく良好な乳化状態を保持したのに対し、比較品No.1は1週間で著しいネックリングを発生し乳化状態は不安定であった。

### 【0032】参考例2

実施例1で得られた乳化組成物20gを50m1ガラス容器に入れ密栓後、35℃恒温器内に振幅70mm、振盪回数120/分で5時間振盪後、顕微鏡により粒子の大きさを観察した。その結果を表2に示す。

[0033]

### 【表2】

# 表2:乳化組成物の安定性(顕微鏡観察)

調製直後の粒子径 振盪後の粒子径  $0.3 \sim 3 \mu$  $0.3 \sim 5 \mu$  $0.3 \sim 0.5 \mu$  $0.3 \sim 0.5 \mu$ 

本発明品No. 1 表2の結果に示すとおり、本発明品No. 1は調製直後の 粒子径は0.3~0.5μの範囲であり粒子の大きさは均一で あった。また振盪後も粒子径の変化はなく安定であっ た。一方、比較品No.1は調製直後の粒子径は0.3~3μ の範囲であり 粒子の大きさにバラツキが見られた。ま

比較品No. 1

た振盪後の粒子径も0.3~5μと粒子の凝集によりバラツ

キはさらに大きくなる傾向が見られるなど乳化状態は不

を表3に示す。 【0035】

安定であった。

【0034】参考例3

【表3】

表3:風味の経時変化(官能評価)

保存日数

調製時 3日 7日  $14 \exists$ 比較品No.2(室温保存)  $\pm$ ++比較品No.2(40℃保存)  $\pm$ +++ + +本発明品No.2(室温保存) 本発明品No.2(40℃保存)

但し、表中の各記号は下記の意味を有する。

[0036]-異味異臭は認められない。

 $[0037] \pm$ 異味異臭が僅かに認められる。

[0038] +やや不快な異味異臭が認められ

[0039]++ かなり不快な異味異臭および魚臭 が認められる。

【0040】+++ 著しく不快な異味異臭および魚臭 が認められる。

【0041】表3の結果から明らかな通り、本発明品N o.2は14日後において40℃保存では異味異臭が僅かに

認められたものの、室温保存では全く異味異臭は認めら れなかった。一方、比較品No.2は室温保存、40℃保存の いずれの場合も調製時においてもレシチンに由来する異 味が僅かに認められ、その後経時的に異味異臭が強くな り魚臭の生成も見られた。

実施例4で得られた飲料を室温および40℃で14日間

保存し、風味の経時変化を官能的に観察した。その結果

[0042]

【発明の効果】本発明によれば、異味異臭および魚臭の 無い、安定なDHA高含有油脂乳化組成物及び飲料の製 造が可能となり、健康食品、飲料等、広い分野への用途 が開けるなど極めて有用である。

フロントページの続き

FI(51) Int. Cl. 6 識別記号 庁内整理番号 技術表示箇所 A 2 3 L 2/00 F

(72)発明者 中村 哲也

神奈川県川崎市中原区苅宿335 長谷川香 料株式会社川崎研究所内